

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.

Int. CL. 2.

C 07 C 69-06

(51)

(19) BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES PATENTAMT



Patentschrift

22 43 811

(11)

(21)

(72)

(43)

(44)

(45)

Aktenzeichen:

P 22 43 811.5-42

Anmeldetag:

7. 9. 72

Offenlegungstag:

4. 4. 74

Bekanntmachungstag:

6. 3. 75

Ausgabetag:

30. 10. 75

Patentschrift stimmt mit der Auslegeschrift überein

(30)

Unionspriorität:

(32)

(33)

(31)

(54)

Bezeichnung:

Verfahren zur Herstellung von Methylformiat

(73)

Patentiert für:

BASF AG, 6700 Ludwigshafen

(72)

Erfinder:

Hohenschutz, Heinz, Dr., 6800 Mannheim; Kiefer, Hans, Dr.,
6706 Wachenheim; Schröder, Wolfgang, Dr., 6702 Bad Dürkheim

(56)

Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht gezogene Druckschriften:

DT-PS 4 50 122

DT-PS 11 47 214

22 43 811 C3

DT 2243811 C3

22 43 811

2

1

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Herstellung von Methylformiat durch Umsetzen von Methanol mit Kohlenmonoxid enthaltenden Gasen im Gegenstrom bei Temperaturen von 50 bis 130° C unter erhöhtem Druck in Gegenwart von Alkalimetallalkoholaten, in mehreren hintereinandergeschalteten Reaktionszonen, dadurch gekennzeichnet, daß man die Umsetzung in Kolonnen mit gefluteten Böden durchführt.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man die Umsetzung in Kolonnen mit gefluteten und gekühlten Böden durchführt.
3. Verfahren nach den Ansprüchen 1 mit 2, dadurch gekennzeichnet, daß man Alkalimetallalkoholate zwei bis fünf Böden unterhalb der Zugabestelle für Methanol zuführt.

Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von Methylformiat durch Umsetzen von Methanol mit Kohlenmonoxid enthaltenden Gasen.

Es ist bekannt, Methylformiat durch Umsetzen von Methanol mit Kohlenmonoxid in Gegenwart von Alkalimetallalkoholaten herzustellen (vgl. deutsche Patentschriften 8 03 046 und 10 46 602). Die Umsetzung wird üblicherweise in sogenannten Blasensäulen durchgeführt, um die entstehende Reaktionswärme abführen zu können. Es ist jedoch erforderlich, für die Reaktion reines Kohlenmonoxid zu verwenden, dessen Herstellung einen zunehmend steigenden Aufwand erfordert. Nach einem anderen aus der deutschen Offenlegungsschrift 14 93 058 bekannten Verfahren gelingt es zwar unter Verwendung von Füllkörperkolonnen, Kohlenmonoxid enthaltende Gase für die Herstellung von Methylformiat zu verwenden. Das Verfahren hat jedoch den Nachteil, daß die erzielten Umsätze und somit die Menge an gebildetem Methylformiat relativ gering sind. Ein solches Verfahren gibt keinen Anreiz für seine technische Realisierung. Darüber hinaus müssen bei derart geringen Umsätzen erhebliche Mengen an nicht umgesetztem Methanol durch Destillation zurückgewonnen werden. Der entscheidende Nachteil der bekannten Verfahren ist somit, daß einerseits entweder reines Kohlenmonoxid verwendet werden muß oder nur minimale Umsätze erzielt werden.

Nach dem Verfahren der deutschen Patentschrift 4 50 122 ist es zwar möglich, nicht reines Kohlenmonoxid, d. h. kohlenmonoxidarme Ausgangsgase zu verwenden. Dabei ist es jedoch erforderlich (vgl. Beispiel), Reaktionszeiten von etwa 4 Stunden einzuhalten. Eine solche Arbeitsweise erfordert jedoch einen erheblichen technischen Aufwand. Bei dem in der deutschen Patentschrift 11 47 214 beschriebenen Verfahren ist die Verwendung von 98%igem Kohlenmonoxid (vgl. Beispiel) erforderlich, wobei zudem das Kohlenmonoxid in zwei Teilströme aufgeteilt wird,

die dem Reaktionsraum in verschiedener Höhe zugeführt werden und das Mengenverhältnis der Teilströme von Zeit zu Zeit kurzfristig geändert werden muß. Eine solche Arbeitsweise ist, abgesehen von der Verwendung von reinem Kohlenmonoxid, ebenfalls sehr kompliziert.

Es war deshalb die technische Aufgabe gestellt, Methylformiat aus Methanol unter Verwendung von Kohlenmonoxid enthaltenden Gasen herzustellen, wobei Umsätze erzielt werden, die eine technische Realisierung des Verfahrens gewährleisten.

Es wurde gefunden, daß man Methylformiat durch Umsetzen von Methanol mit Kohlenmonoxid enthaltenden Gasen im Gegenstrom bei Temperaturen von 50 bis 130° C unter erhöhtem Druck in mehreren hintereinandergeschalteten Reaktionszonen vorteilhafter als bisher erhält, wenn man die Umsetzung in Kolonnen mit gefluteten Böden durchführt.

Das neue Verfahren hat den Vorteil, daß es selbst bei Verwendung von Kohlenmonoxid enthaltenden Gasen anstatt reinem Kohlenmonoxid mit hohen Umsätzen verläuft, wobei die Reaktionswärme auf einfache und wirksame Weise abgeführt wird.

Es war keineswegs zu erwarten, daß die Umsetzung mit nichtreinem Kohlenmonoxid, d. h. Kohlenmonoxid enthaltenden Gasen, in einer Kolonne mit gefluteten Böden mit gutem Umsatz in kurzer Zeit gelingt als sich die Verwendung von Füllkörperkolonnen für die gleiche Umsetzung, wie sie in der deutschen Offenlegungsschrift 14 93 058 beschrieben werden, technisch nicht bewährt haben. Bei der Verwendung von Füllkörperkolonnen erzielt man bei der Verwendung von Kohlenmonoxid enthaltenden Gasen technisch nicht befriedigende Umsätze. Es mußte deshalb angenommen werden, daß Kolonnen für die Umsetzung von nichtreinem Kohlenmonoxid mit Methanol zur Herstellung von Methylformiat weniger geeignet sind und eine Lösung der technischen Aufgabe durch die Verwendung von Kolonnen nicht erreicht werden kann.

Zweckmäßig verwendet man Methanol, das möglichst wasserfrei ist, z. B. einen Wassergehalt von höchstens 0,1 Gewichtsprozent hat.

Bevorzugte Kohlenmonoxid enthaltende Gase haben einen Gehalt an Kohlenmonoxid von 20 bis 90 Volumenprozent. Besonders geeignet sind 50 bis 90 Volumenprozent Kohlenmonoxid enthaltende Gase. Neben Kohlenmonoxid können die Gase andere unter den Reaktionsbedingungen inerte Gase, wie Stickstoff, Wasserstoff oder Methan, enthalten. Es versteht sich, daß die verwendeten Gase möglichst frei von Wasser sein sollen.

In der Regel wendet man kohlenmonoxidreiches Gas im Bereich von 0,5 bis 20 Nm³ je kg Methanol an.

Die Umsetzung wird bei Temperaturen von 50 bis 130° C durchgeführt. Besonders gute Ergebnisse erhält man, wenn man Temperaturen von 70 bis 120° C anwendet. In der Regel führt man die Umsetzung unter Drücken von 40 bis 300 Atmosphären durch. Vorteilhaft wählt man den Druck so, daß ein Kohlenmonoxidpartialdruck von 40 bis 150 Atmosphären, insbesondere von 60 bis 110 Atmosphären, eingehalten wird.

Die Umsetzung wird in Gegenwart von Alkalohalogeniden von Alkalimetallen durchgeführt. Besonders bevorzugt haben sich Natrium- oder Kaliummethyllat, insbesondere Natriummethyllat, vorteilhaft bewährt.

man die genannten Alkoholate in Mengen von 0,4 bis 1,5 Gewichtsprozent, bezogen auf das eingesetzte Methanol.

Die Umsetzung führt man in Kolonnen mit gefluteten Böden durch. Geeignete Kolonnen sind beispielsweise Glockenboden-, Ventilboden- oder Tunnelbodenkolonnen. Vorteilhaft verwendet man Kolonnen mit 5 bis 60 Böden, insbesondere dann, wenn man das Kohlenmonoxid im verwendeten Gasgemisch stark abreichern möchte. Falls man aus dem Ausgangsgemisch Kohlenmonoxid nur zum Teil entfernen möchte, reichen Bodenzahlen von 5 bis 15 Böden aus. Besondere technische Bedeutung haben Kolonnen mit gefluteten Böden erlangt, die so eingerichtet sind, daß die einzelnen Böden gekühlt werden können. Dies geschieht beispielsweise durch Anbringen wasserdurchflossener Rohre oder Rohrschlangen auf den einzelnen Kolonnenböden.

Vorteilhaft führt man die Umsetzung so, daß im Kolonnensumpf ein Methylformiatgehalt von 20 bis 70 Gewichtsprozent, insbesondere von 30 bis 60 Gewichtsprozent, eingehalten wird.

Die Kolonnen mit gefluteten Böden werden nach dem Prinzip einer Gaswäsche betrieben, d. h., Methanol wird am Kopf zugegeben, während die Kohlenmonoxid enthaltenden Gase von unten im Gegenstrom zugeführt werden. Das Methylformiat enthaltende Gemisch wird aus dem Sumpf der Kolonne entnommen. Reines Methylformiat läßt sich daraus auf einfache Weise durch Destillation isolieren.

Es hat sich auch als vorteilhaft herausgestellt, wenn man bei der Umsetzung Verweilzeiten für die flüssige Phase von 50 bis 1500 Sekunden, insbesondere von 300 bis 1000 Sekunden, einhält. Weiterhin hat es sich als besonders zweckmäßig erwiesen, wenn man den Katalysator zwei bis fünf Böden unterhalb der Methanolzugabestelle in die Kolonne zuführt.

Das Verfahren gemäß der Erfindung ist nicht nur zur Herstellung von Methylformiat geeignet, sondern gleichzeitig auch zur Erzeugung von Kohlenmonoxid enthaltenden Synthesegasen, wenn man z. B. von einem Gas ausgeht, das einen höheren Kohlenmonoxidgehalt hat und diesen nach dem Verfahren der Erfindung auf einen bestimmten Gehalt abreichert. Auf diese Weise lassen sich z. B. Synthesegasgemische, die zur Herstellung von Methanol geeignet sind, erzeugen.

Methylformiat, das nach dem Verfahren der Erfindung hergestellt wurde, eignet sich z. B. zur Herstellung von Formamid und Dimethylformamid, die wichtige Lösungsmittel sowie Ausgangsstoffe für weitere Synthesen sind. Das Verfahren nach der Erfindung sei an folgenden Beispielen veranschaulicht.

Beispiel 1

Für die Durchführung wird eine Kolonne mit 8 gekühlten Glockenböden verwendet. Am Kopf der Kolonne dosiert man stündlich 30 l Methanol, das 0,7 Gewichtsprozent Natriummethylat enthält, zu. Unterhalb des untersten Bodens wird ein Gasgemisch aus 51 Volumenprozent Wasserstoff und 49 Volumenprozent Kohlenmonoxid in einer Menge von 33 Nm³/Stunde eingeleitet. In der Kolonne hält man eine Temperatur von 80° C und einen Druck von 300 Atmosphären aufrecht. Dies entspricht einem Kohlenmonoxidpartialdruck von 147 Atmosphären. Die Verweilzeit für die flüssige Phase beträgt 350 Sekunden. Am Kolonnenkopf erhält man stündlich 17 Nm³ Abgas, das 23 Volumenprozent Kohlenmonoxid enthält. Das aus dem Kolonnensumpf abgezogene Reaktionsprodukt enthält 65 Gewichtsprozent Methylformiat. Das am Kolonnenkopf erhaltene Abgas eignet sich zur Herstellung einer mit oxidischen Katalysatoren betriebenen Methanolsynthese.

Beispiel 2

Am Kopf einer Glockenbodenkolonne mit 15 gekühlten Böden gibt man stündlich 30 l Methanol, das 0,7 Gewichtsprozent Natriummethylat enthält, zu. Unterhalb des untersten Bodens leitet man stündlich 29 Nm³ eines Gases aus 49 Volumenprozent Kohlenmonoxid und 51 Volumenprozent Wasserstoff unter einem Druck von 300 Atmosphären ein. Der Kohlenmonoxidpartialdruck beträgt 49 Atmosphären und die Verweilzeit für die flüssige Phase 650 Sekunden. In der Kolonne hält man eine Temperatur von 80° C aufrecht. Am Kolonnenkopf entnimmt man stündlich 20 Nm³ Abgas, das 29 Volumenprozent Kohlenmonoxid enthält, während das aus dem Kolonnensumpf abgezogene Reaktionsprodukt 43 Gewichtsprozent Methylformiat enthält. Das gewonnene Abgas eignet sich zur Herstellung von Methanol.

Beispiel 3

Man verfährt wie im Beispiel 1, verwendet jedoch eine Kolonne mit 30 gekühlten Glockenböden und leitet am untersten Boden 22,7 Nm³/Stunde eines Gasgemisches aus 49 Volumenprozent Kohlenmonoxid und 51 Volumenprozent Wasserstoff enthaltenden Gases unter einem Druck von 300 Atmosphären ein. Die Verweilzeit der flüssigen Phase beträgt 900 Sekunden. Am Kolonnenkopf erhält man stündlich 12 Nm³ Abgas mit einem Kohlenmonoxidgehalt von 5 Volumenprozent, während aus dem Kolonnensumpf das Reaktionsprodukt, das 54 Gewichtsprozent Methylformiat enthält, abgezogen wird.